

**FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP3281652  
**Publication date:** 1991-12-12  
**Inventor:** TAKAHASHI HIROSHI; NAKANO MASAYOSHI; OKAWACHI ICHIRO  
**Applicant:** MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **international:** C08K3/00; C08K5/34; C08K5/52; C08L67/02  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19900080984 19900330  
**Priority number(s):** JP19900080984 19900330

**Abstract of JP3281652**

**PURPOSE:** To prepare a polyalkylene terephthalate resin compsn. excellent in flame retardance by compounding a polyalkylene terephthalate resin with a filler, a melamine-cyanuric acid adduct, and a phosphorus flame retardant each in a specified amt.  
**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. polyalkylene terephthalate resin (e.g. a polyethylene terephthalate) is compounded with 30-250 pts.wt. filler (e.g. a glass fiber), 5-50 pts.wt. melamine-cyanuric acid adduct, and 5-50 pts.wt. phosphorus flame retardant (e.g. triphenyl phosphate).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

② 公開特許公報(A) 平3-281652

⑨ Int. Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成3年(1991)12月12日  
 C 08 L 67/02 8933-4J  
 C 08 K 3/00 K J Q 7167-4J  
 5/34 K J Z 7167-4J  
 5/52 K K D 7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑦ 特 願 平2-80984

⑧ 出 願 平2(1990)3月30日

⑨ 発 明 者 高 橋 浩 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内  
 ⑨ 発 明 者 中 野 征 孝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内  
 ⑨ 発 明 者 大 川 内 一 郎 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内  
 ⑨ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑨ 代 理 人 弁理士 津 国 肇 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

下記成分を配合したことを特徴とするポリアル  
 キレンテフクレート系難燃性樹脂組成物

(A) ポリアルキレンテフクレート樹脂  
 100重量部に対し、

(B) 充填材30～250重量部、

(C) メラミン・シアマル酸付加物5～50重  
 量部、及び

(D) リン系難燃剤5～50重量部

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用することな  
 く難燃性を改良したポリアルキレンテフクレー  
 ト樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

ポリエチレンテフクレートやポリブチレンテ  
 フクレートに代表されるポリアルキレンテフ

クレートは、その優れた特性から電気および電子  
 機器部品、自動車部品などに広く使用されてい  
 る。特に電気及び電子機器部品分野では、火災に  
 対する安全性を確保するために難燃性を付与して  
 使用される例が多い。

ポリアルキレンテフクレート系樹脂に難燃性  
 を付与するには、一般的にハロゲン系難燃剤を使  
 用するが、ハロゲン系難燃剤を使用すると、混合  
 時及び成形時にハロゲン系難燃剤の一部が分解  
 し、フリーのハロゲンイオンやガスが発生し、混  
 合容器や射出成形機のシリンダーやスクリュー  
 及び金型の表面を腐蝕させたり、電子部品分野で  
 は、部品の金属を腐蝕させ、接点不良や導通不良  
 をひき起こしたりする。またハロゲン系難燃剤の  
 中には、分解発生するガスに極く少量ながら、毒  
 性のあるものも含まれる例がある。

また、特公昭60-33850号公報では、ポ  
 リアルキレンテフクレート系ポリエステルに対  
 しメラミン・シアマル酸付加物を3～30重量%  
 添加して難燃化をはかることが提案されている

## 特開平3-281652(2)

が、この手法においても難燃性のUL規格には到達しなかった。

(発明が解決しようとする課題)

このような問題を解決するための検討は種々なされてきたが、有効な解決策は見出されていない。

本発明の課題は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の成形時におけるハロゲン系難燃剤の分解、ガス発生等の欠点を解決した、改良難燃性樹脂組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、かかる観点にもとづき反復検討をした結果、ポリアルキレンテレフタレート樹脂に、メラミン・シアマル酸付加物とリン系難燃剤を配合することにより、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、相乗効果によりすぐれた難燃性を付与することが可能となり、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

下記成分を配合してなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物である。

(A) ポリアルキレンテレフタレート樹脂 100重量部に対し、

(B) 充填材 30~250重量部、

(C) メラミン・シアマル酸付加物 5~50重量部、及び

(D) リン系難燃剤 5~50重量部

本発明の(A)成分であるポリアルキレンテレフタレート樹脂とは、ジカルボン酸成分の少なくとも40モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分とジオール成分とを主成分とする縮合重合により得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂である。

上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸を含む炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸を含む芳香族ジカルボン酸又はシクロヘキサンジカルボン酸で代表される脂

環式ジカルボン酸の単独ないし混合物があげられる。

上記ジオール成分としては、炭素数2~20の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタールなど、及び、分子量400~6,000の長鎖グリコール、例えばポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、又はこれらの混合物があげられる。

上記のジカルボン酸成分及びジオール成分よりなる代表的なポリアルキレンテレフタレート樹脂の例は、ポリエチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどである。

これらのポリアルキレンテレフタレート樹脂は、フェノールとテトラクロロエタンの1:1重

量比混合溶媒中で、30℃で測定した固有粘度が0.3以上、1.5以下、好ましくは0.4以上、1.2以下である。0.3未満では樹脂として期待される物性が得られず、また1.5をこえると流動性が著しく悪くなり、成形しがたくなる。

次に本発明の(B)成分である充填材は、繊維状又は粒状の有機物もしくは無機物である。繊維状の充填材としては、ガラス繊維、シラスガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、セラミックス繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、ステンレス繊維、ボロン繊維、炭素繊維、ケブラー繊維などがあげられる。

また粒状の充填材としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどのケイ酸塩；アルミナ、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩；硫酸カルシウ

## 特開平3-281652(3)

Δ、硫酸バリウムなどの硫酸塩；その他ガラスビーズ、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化ケイ素などがあげられる。

これら充填材は、1種または2種以上が用いられる。

上記の強化・充填材は必要ならば、シラン系及びチタン系のカップリング剤で予備処理しても良い。

これら充填剤のポリアルキレンテレフタレート100重量部に対する配合量は、30～250重量部、好ましくは、35～200重量部である。30重量部未満では、充填材としての効果は発現せず、250重量部をこえると成形時の流動性が悪く、実用的でない。

(C)成分であるメラミン・シアマル酸付加物としては、2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジンであるメラミンと2, 4, 6-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジンまたはその互変異性物が形成する付加物である。

メラミン・シアマル酸付加物を合成するには、

メラミンとシアマル酸の混合モル比は任意でよいが、高純度品を得るには等モルに近い方がよく、特にモル比1:1になることが好ましい。また溶剤は水が好ましいが、水と混和する溶剤、例えば低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等を利用することができる。

反応温度は任意であるが、反応時間とのかかわりより20～150℃、好ましくは40～100℃である。

これらメラミン・シアマル酸付加物のポリアルキレンテレフタレート100重量部に対する配合量は、5～50重量部、好ましくは10～40重量部である。5重量部未満ではリン系難燃剤と併用しても難燃性が充分でない場合もあり、50重量部をこえると機械的強度が実用的なレベルを保持しえない場合もある。

(D)成分としてのリン系難燃剤としては、炭素数1～12、好ましくは1～8の直鎖又は分岐した脂肪族基、芳香族基、脂環式基を有するアル

コール又はフェノールのホスフェート化合物、ホスホネート化合物であり、好ましくは、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジアルキルヒドロキシメチルホスホネートである。

これらリン系難燃剤のポリアルキレンテレフタレート100重量部に対する配合量は、5～50重量部、好ましくは7～40重量部である。7重量部未満ではメラミン・シアマル酸付加物と併用しても難燃性が充分でない場合があり、50重量部をこえると機械的強度が実用レベルを保持しえない場合もある。

本発明の組成物に対しては、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、結晶性剤、結晶化促進剤、顔料、着色剤、帯電防止剤などを配合することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、通常の熔融混練法で容易に製造することができる。

以下実施例をあげて本発明を説明する。

## 実施例

ポリアルキレンテレフタレート、強化・充填材、メラミン・シアマル酸付加物及びリン系難燃剤を表で示す割合で配合し、40mm<sup>φ</sup>単軸押出機で熔融混練し、ペレット化した。

得られたペレットを130℃、5時間乾燥した後、日本製鋼所社製J-100射出成形機を用いて、金型温度を80℃で試験片を成形した後、難燃性についてUL-94に定める手法にもとづき、1/32インチの厚みで検討した。

## 特開平3-281652 (4)

試料		比較例		実施例					
組成		1	2	1	2	3	4	5	6
PET-A		100	100	100	100		75	100	100
PET-B						100			
PBT							25		
G/F		50	50	55	60	35	87	64	23
タルク						20			
MCA		25		20	20	20	20	30	15
TPP			20	10	20	10	10	20	15
耐燃性	ランク	BB	BB	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
UL-94									
の結果	フレーミング合計 [sec]	不正 不可	193	71	47	62	57	34	101

注1: PET (ポリエチレンテレフタレート) -A クラレ社製 固有粘度0.68  
 注2: PET (ポリエチレンテレフタレート) -B 旭紡社製 # 0.75  
 注3: PBT (ポリブチレンテレフタレート) 三興化成社製 5010  
 注4: G/F 旭ファイバーグラス社製  
 CS-03 JA416  
 当社製  
 大八化学工業社製  
 注5: MCA (メラミン・シアヌル酸付加物)  
 注6: TPP (トリフェニルリン酸)

## (発明の効果)

上記試験結果から明らかなように、本発明の組成と配合量からなる組成物は、メラミン・シアヌル酸付加物又はリン系難燃剤をそれぞれ単独で用いた組成物と比べて優れた耐燃性を示す。